

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- 6 BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 9 octobre 1972 à 15 h 40

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: NATIONAL PETRO-CHEMICALS CORPORATION,

99, Park Avenue, New York, Etat de New York (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par l'Office Kirkpatrick-C.T.Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Système catalytique mixte et procédé pour produire des polymères d'oléfines.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 9 avril 1973

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur Général,

R. RAUX

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

NATIONAL PETRO-CHEMICALS CORPORATION

p o u r

Systeme catalytique mixte et procédé pour produire des polymères
d'oléfines.

La présente invention concerne un système catalytique mixte et la production de polymères d'oléfines en présence de ce système catalytique.

On connaît divers procédés de polymérisation catalytique des oléfines, décrits par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n°2.852.721, 3.130.188 et 3.165.504, suivant lesquels le constituant catalytique principal est un oxyde de chrome activé (Cr VI), le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.493.554, suivant lequel le constituant catalytique principal est un bis (diorganochromate) associé à un réducteur et le brevet des Etats-
CD.MJ.OB.4

9651-ACS

7

Unis d'Amérique n°3.324.095, suivant lequel les constituants catalytiques principaux sont certains chromates silyliques. Ces systèmes catalytiques sont essentiellement des systèmes simples, bien que parfois ils puissent contenir des agents "promoteurs".

On connaît aussi un procédé simplifié de polymérisation des oléfines au moyen d'un système catalytique mixte qui comprend au moins un catalyseur propre à donner un polymère de poids moléculaire relativement élevé et au moins un catalyseur propre à donner un polymère de poids moléculaire relativement faible dans les mêmes conditions de réaction. Cette technique de mélange in situ permet d'exploiter des catalyseurs qui donneraient des polymères accusant de grandes différences de poids moléculaire s'ils étaient utilisés seuls. Cependant, le polymère obtenu à l'aide d'un tel système catalytique mixte présente pour de nombreuses applications des propriétés qui sont supérieures à celles des mélanges de polymères déjà connus.

Dans l'industrie des homopolymères linéaires de l'éthylène et des copolymères linéaires de l'éthylène avec des α -oléfines, on applique deux procédés de type différent, à savoir (1) le procédé de polymérisation en solution qui donne normalement des polymères dont les propriétés sont plus variées, mais pour un prix plus élevé, et (2) un procédé de polymérisation en suspension ou en particules qui est beaucoup plus économique, mais donne des produits dont les propriétés sont limitées. On a donc essayé d'augmenter la variété des produits que peut donner le procédé par polymérisation en suspension. De plus, pour la transformation des matières thermoplastiques, on tend actuellement à abréger les cycles et ainsi le temps de séjour du polymère et son homogénéisation à l'état fondu. Par exemple, il en est ainsi dans une machine de moulage par soufflage avec réservoir alimentant jusqu'à huit moules à bouteilles en un cycle de

quelques secondes.

Les polymères convenant à cette fin sont presque en totalité des mélanges formés à l'état fondu au moyen de divers produits. Ces mélanges comprennent pour la plupart un polymère formé en solution et un polymère formé en suspension, mais parfois deux polymères formés en suspension. Il convient de noter que même des mélanges de deux polymères formés en suspension sont économiquement moins intéressants qu'un produit formé en suspension dans un seul réacteur tant en ce qui concerne les qualités du produit que l'emmagasiner et les manipulations.

Un avantage de l'invention est qu'elle permet d'obtenir de la façon la plus économique un polymère d'oléfine présentant des propriétés technologiques supérieures lorsqu'il est travaillé à l'état fondu dans un appareil à temps de séjour bref.

La validité de l'invention n'est toutefois pas liée à celle de l'hypothèse ci-après expliquant la découverte. Les polymères formés suivant l'invention sont des mélanges formés in situ par des catalyseurs de type différent. La différence de comportement avec les produits déjà connus est attribuable, suivant la Demanderesse, au nouveau spectre de poids moléculaire réalisé. Cette dernière particularité se traduit, semble-t-il, par le rapport inhabituel de la reprise plastique à la sensibilité au cisaillement. Ainsi, les copolymères d' α -oléfines obtenus suivant l'invention ont une résistance inhabituellement élevée à la fissuration par les contraintes ambiantes, compte tenu de leur poids spécifique. Cette propriété confirme l'hypothèse que la structure des polymères est différente.

Les constituants préférés du système catalytique mixte sont:

(1) un premier constituant catalytique comprenant de l'oxyde de chrome déposé sur un xérogel de silice ayant un volume des pores de 2,00 à 3,00 et de préférence de 2,5 à

SECRET

3,0 cm³/g, la majeure partie, qui est de préférence supérieure à 70% du volume des pores, étant apportée par des pores d'un diamètre de plus d'environ 200 Å et de préférence de 300 à 600 Å, outre une surface spécifique de 200 à 500 m²/g (les procédés pour préparer des gels de silice de ce genre sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n°3.652.214, 3.652.215 et 3.652.216);

(2) un second constituant catalytique comprenant de l'oxyde de chrome déposé sur un support, par exemple de silice, d'alumine, de zircone ou d'oxyde de thorium, éventuellement en mélange (de tels catalyseurs sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°2.825.271), le second constituant catalytique comprenant de préférence de l'oxyde de chrome sur un support de xérogel de silice, dont le volume des pores est plus petit que celui du premier constituant catalytique et dont la majeure partie du volume des pores est apportée par des pores plus petits que ceux du premier constituant catalytique.

Le monomère préféré pour l'homopolymérisation est l'éthylène et les monomères préférés pour la copolymérisation sont l'éthylène et une α-mono-oléfine de 3 à 8 atomes de carbone qui est le plus avantageusement l'hexène-1.

Les conditions générales de travail du procédé de l'invention sont décrites ci-après, avant le système catalytique mixte.

Les oléfines préférées qui sont homopolymérisées suivant l'invention sont les α-mono-oléfines de 2 à 8 atomes de carbone et plus spécialement l'éthylène. Pour la copolymérisation, les monomères préférés sont l'éthylène en présence d'une α-mono-oléfine de 3 à 8 atomes de carbone, bien que parfois une α-mono-oléfine de 2 à 8 atomes de carbone puisse être copolymérisée avec une dioléfine, par exemple de 3 à 8 atomes de car-

SECRET

bone. Les polymérisations préférées sont donc l'homopolymérisation de l'éthylène et la copolymérisation de l'éthylène avec au moins une oléfine de poids moléculaire supérieur et spécialement une oléfine aliphatique de 3 à 8 atomes de carbone non ramifiée plus près de la double liaison qu'en position 4, comme le propylène, le 1-butène, le 2-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-dodécène etc.. Pour la simplicité, les homopolymérisations et copolymérisations suivant l'invention sont décrites avec référence à l' α -oléfine préférée, à savoir l'éthylène. Il est cependant évident que les principes généraux précisés ci-après sont applicables à l'homopolymérisation et à la copolymérisation d'autres mono-oléfines dans le cadre de l'invention. La polymérisation et la copolymérisation conformes à l'invention peuvent être exécutées suivant des techniques classiques. Par exemple, l'oléfine d'alimentation comprend uniquement de l'éthylène pour la production d'un homopolymère d'éthylène. Par contre, pour la production d'un copolymère de l'éthylène, l'alimentation comprend généralement une proportion majeure d'éthylène et une proportion mineure d'une mono-oléfine ou diooléfine de poids moléculaire plus élevé, par exemple le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1,3-butadiène, l'isoprène etc.. L'oléfine de poids moléculaire supérieur constitue en général moins d'environ 5% du poids total des oléfines d'alimentation pour la plupart des applications industrielles les plus intéressantes.

Les polymérisations conformes à l'invention peuvent être exécutées en phase liquide, en phase mixte gazeuse-liquide ou en phase gazeuse, mais de préférence en phase liquide. Il est préférable, mais non impératif d'utiliser un diluant inerte pour la polymérisation en phase liquide en vue de faciliter la conduite des opérations, par exemple pour réduire au minimum

les fluctuations de température. Le diluant peut être toute substance connue à cette fin qui ne participe pas à la réaction ni ne désactive le catalyseur. Des diluants appropriés sont, par exemple, le propane, l'isobutane, le n-butane, l'isopentane, le n-pentane, les isohexanes, le n-hexane, les iso-octanes, les dodécanes, le cyclopentane, le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, les diméthylcyclohexanes etc.. Les hydrocarbures aromatiques de 6 à 12 atomes de carbone par molécule conviennent aussi. Cependant, comme l'indique le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.165.504, ces hydrocarbures ou les impuretés qui les accompagnent normalement peuvent quelque peu désactiver le catalyseur et ne sont par conséquent souvent pas préférés. Il entre cependant entièrement dans le cadre de l'invention de recourir à des hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène etc.. La quantité du diluant éventuel est de préférence telle que la concentration en oléfine de l'alimentation hydrocarbonée complète soit de 0,5 à 10% en poids. Il est cependant évident que la quantité de diluant peut être plus élevée ou plus faible suivant les conditions de réaction. Les diluants préférés sont les paraffines et cycloparaffines de 3 à 12 atomes de carbone.

La température pour les polymérisations suivant l'invention s'échelonne normalement d'environ 38 à 260°C et de préférence de 66 à 149°C. Toutefois, des températures plus élevées ou plus basses sont parfois acceptables.

La pression entretenue pendant les polymérisations conformes à l'invention est de préférence suffisamment élevée pour maintenir le diluant éventuel en phase liquide et pour dissoudre dans la phase liquide les monomères qui ne sont éventuellement pas liquéfiés dans les conditions de réaction. Des pressions convenables sont d'habitude d'environ 3,5 à 350 kg/cm², mais elles sont de préférence d'environ 14 à 70 kg/cm². En ré-

gle générale, la pression de réaction peut s'échelonner d'environ la pression atmosphérique à quelques centaines de kg/cm^2 .

Il est évident qu'il est nécessaire d'assurer un contact intime entre l'alimentation oléfinique, le diluant éventuel pour le travail en phase liquide et le système catalytique mixte de l'invention. Toute technique connue pour amener l'alimentation au contact du catalyseur convient aux fins de l'invention. Par exemple, il est possible de travailler en lit fixe ou fluidisé. De plus, l'alimentation peut être amenée au contact d'une suspension du système catalytique mixte finement divisé, par exemple dans le diluant. D'autres techniques équivalentes assurant le contact de l'alimentation avec le catalyseur sont évidentes pour le spécialiste.

Le temps de séjour ou de contact entre l'alimentation et le système catalytique mixte de l'invention peut varier beaucoup suivant le débit d'alimentation, la pression et la température de travail et le rapport du ou des monomères au système catalytique mixte. En règle générale, il s'est révélé efficace de choisir le temps de séjour minimum compatible avec une productivité suffisante du catalyseur afin que les résidus de catalyseur ne doivent pas être éliminés sans que l'utilité des polymères en souffre. L'application de ce principe conduit en général à des temps de séjour du polymère de 15 minutes à 5 heures. (Le temps de séjour étant donné par le quotient de la quantité de polymère dans le réacteur par l'allure de formation du polymère).

Le polymère produit suivant l'invention peut être recueilli de toute manière classique convenant pour le système appliqué. Par exemple, lorsque la polymérisation donne une suspension de particules solides dans un mélange de réaction contenant un diluant, le mélange de réaction peut être soutiré, décanté, filtré et/ou évaporé. D'autre part, lorsque le poly-

mère est partiellement dissous dans le diluant, il peut en être séparé, par exemple après vaporisation de l'oléfine et filtration du catalyseur, par un refroidissement qui le fait précipiter.

Les appareils d'usage courant conviennent pour l'exécution du procédé de l'invention et n'exigent pas de modification spéciale.

Il convient de rappeler que les conditions générales de travail énumérées dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n°2.825.721, 3.130.188 et 3.165.504 conviennent aux fins de l'invention. De plus, les catalyseurs décrits dans ces brevets, de même que leur activation permettent d'obtenir l'un des constituants du système catalytique mixte de l'invention, en l'occurrence le constituant catalytique qui donne le polymère d'un poids moléculaire relativement élevé. En règle générale, ces catalyseurs comprennent un oxyde de chrome catalysant la polymérisation à la condition qu'au moins le support soit chauffé à une température élevée augmentant l'activité de polymérisation. Le support peut comprendre une ou plusieurs substances choisies parmi la silice, l'alumine, la zircone et l'oxyde de thorium, notamment une silice-alumine, une silice-alumine-zircone, une silice-zircone, une argile traitée au moyen d'un acide et des complexes ou produits mixtes semblables connus comme constituants de catalyseurs. Des activateurs, comme des fluorures métalliques et le silicofluorure ou fluosilicate d'ammonium du genre décrit dans les brevets précités peuvent être présents pendant l'exécution du procédé de l'invention.

EXEMPLE -

On exécute diverses expériences au moyen d'un système catalytique mixte conforme à l'invention. On travaille de façon continue dans un réacteur muni d'un agitateur et d'une chemise de refroidissement par eau, de même que de conduites d'admis-

SECRET

sion et de sortie équipées de la robinetterie convenable. Le ou les monomères gazeux, le diluant et le système catalytique mixte sont admis séparément dans le réacteur afin qu'ils n'induisent pas de polymérisation préalable. Cette opération n'est pas indispensable, mais évite des appareils compliqués formant des mélanges préalables. On forme le système catalytique mixte par exemple préalable, c'est-à-dire qu'on mélange les constituants catalytiques distincts décrits ci-après avant de les introduire dans le réacteur, mais il n'est pas indispensable qu'ils soient ainsi mélangés. On entretient dans le réacteur une pression totale supérieure à la pression du point de bulle de façon que le monomère gazeux se dissolve dans le système de réaction à mesure qu'il pénètre dans le réacteur. On maintient la pression dans le réacteur par admission continue du ou des monomères et du diluant sous pression en même temps que la suspension. On soutire une partie du contenu du réacteur en fonction de la pression. Le temps de séjour moyen du polymère est de 2 heures. On obtient dans le présent exemple le polymère sous la forme d'une suspension qu'on soumet à une évaporation instantanée pour chasser l'éthylène en excès et le diluant (qui sont recyclés). Ensuite, pendant les opérations de finition, on peut ajouter les additifs courants, par exemple les antioxydants. Les opérations de finition comprennent l'extrusion à l'état fondu du polymère obtenu sous forme de poudre pour le façonner en pastilles utiles pour l'industrie. Lorsque la productivité du catalyseur est élevée, comme il en est du système catalytique de l'invention, le résidu de catalyseur ne doit pas être extrait du copolymère dont l'utilité n'est ainsi nullement atténuée. Dans le présent exemple, le système catalytique mixte se présente sous la forme d'une fine suspension dans l'isobutane qui est le diluant.

CONDITIONS DE SYNTHESE

Essai n°	1	2
Admission d'éthylène (kg/heure)	1362	1407
Admission d'hexène en poids de l'admission d'oléfine	1,33	0
Admission d'hydrogène en litres normaux par minute et par kg d'éthylène *	0,0624	0
Température, °C	103,9	108,3
Pression, kg/cm ² au manomètre	42,2	42,2
Admission d'isobutane, kg/heure ++	1226	1226
Productivité moyenne du catalyseur, kg de polymère/kg de catalyseur	7100	5000
Rapport pondéral catalyseur A/B	45/55	60/40
Concentration en solides dans le réacteur, % en poids	27,0	30,0
Concentration en éthylène dans le réacteur, % en poids sur la base de la phase liquide	4,3	4,1
Admission totale de catalyseur, kg/heure	0,182	0,268
* agent de transfert de chaîne		
++ diluant		

Essai 1

copolymère obtenu au moyen du système catalytique de l'invention

Essai 2

homopolymère obtenu au moyen du système catalytique de l'invention.

Tous les constituants catalytiques utilisés pour la formation du système catalytique mixte comprennent à peu près 2% en poids de CrO_3 par rapport au poids du support.

On active les constituants catalytiques A et B par chauffage pendant 6 heures dans de l'air sec, le premier à une température de 954 à 982°C et le second à 482°C. Le volume des pores (VP) est exprimé ci-après en cm^3/g , la surface spécifique (SP) en m^2/g

SECRET

et le diamètre moyen des pores (\overline{DP}) en Å. Le diamètre moyen des pores est le quotient de 40.000 fois le volume des pores par la surface spécifique. Le support du constituant catalytique A est vendu sous le nom de POLYCOR SILICA GEL par la Société U.S. Industrial Chemicals Corporation et celui du constituant catalytique B est un gel de silice vendu sous le n° 969 ID par la Davison Chemical Division of W.R. Grace and Company.

n° de l'essai et constituant	VP	SP	\overline{DP}
1 A	2,35	309	305 Å
1 B	1,1-1,3 (valeur typique de 1,2) (1)	290-330 (valeur typique de 300) (1)	160 Å (moyenne)
2 A	2,36	326	292 Å
2 B	1,1-1,3 (valeur typique de 1,2) (1)	290-330 (valeur typique de 300) (1)	160 Å (moyenne)

(1) grandeurs certifiées par le fabricant.

Dans le système catalytique mixte, le constituant A est celui donnant le polymère de bas poids moléculaire et le constituant B celui donnant le polymère de haut poids moléculaire. Dans les deux cas, le trioxyde de chrome est déposé sur le constituant tel qu'il est obtenu chez le vendeur. Pour la comparaison directe des constituants A et B et pour la vérification des indications ci-dessus, on exécute des homopolymérisations identiques de l'éthylène en prenant dans le premier cas uniquement le constituant A et dans le second uniquement le constituant B. L'activation est exécutée de même. Le numéro de l'essai en cause identifie le constituant catalytique servant dans l'exemple pour former le système catalytique mixte.

10000

Essai n°/constituant	Productivité du catalyseur en kg de polymère par kg de catalyseur	IFCE +
----------------------	---	--------

1 A	3330	25,6
2 A	3670	29,3
1 B	720	0,81
2 B	1050	0,60

+ indice de fluidité sous charge élevée suivant la norme ASTM D1238-65T.

ANALYSE DU POLYMERE

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Poids spécifique (1)	0,952	0,961	0,961	0,960	0,960	0,960	0,953	0,951
IF (2)	0,24	0,55	0,54	0,38	0,44	0,68	0,19	0,24
IFCE (3)	29,3	45,4	56,3	43,6	43,1	62,1	28,5	34,0
IFCE/IF	122	80,5	104	115	98	91,1	150	142
Reprise plastique en conditions F ₁₀ (4)	63,4	81,0	82,5	72,4	75,4	71,8	68,6	55,4
Résistance à la fissuration par les contraintes ambiantes de la bouteille (5)	13, 26, 52						8, 11, 19	6, 12, 27
F ₁₀ , F ₅₀ , F ₉₀								

(1) ASTM D792-50

(2) Indice de fluidité ASTM D1238-65T

(3) Indice de fluidité sous charge élevée ASTM D1238-65T

(4) Reprise plastique, % = (diamètre du joint - diamètre de l'orifice) x 100

(5) ASTM 2561

SECRET

Les essais 3 à 8 sont relatifs à des polymères de l'éthylène obtenus par divers procédés classiques et permettent la comparaison avec les essais 1 et 2 se rapportant à des polymères obtenus à l'aide du système catalytique mixte dans les conditions de l'invention. Il convient de noter que dans les essais 3 à 8, les produits sont tous obtenus à l'aide d'un catalyseur unique ou par mélange à l'état fondu de tels produits. Le tableau ci-après identifie le ou les procédés au moyen desquels les polymères de comparaison ont été synthétisés, à savoir par polymérisation en solution (PSO) ou par polymérisation en suspension (PSU) tandis que H identifie un homopolymère de l'éthylène et C. un copolymère de l'éthylène avec le hexène-1 ou avec le butène-1.

<u>Essai</u>	<u>Procédé de synthèse</u>
3 H	PSO/PSU
4 H	PSO/PSU
5 H	PSU
6 H	PSU
7 C.	PSO/PSU
8 C	PSU

Au cours des essais 2 à 6, on souffle des bouteilles à l'aide d'une machine rapide (cycle bref et temps de séjour bref à l'état fondu); les bouteilles ont l'aspect suivant:

Essai n°

- | | |
|---|---|
| 2 | bon |
| 3 | stries de fusion et particules non plastifiées |
| 4 | manque d'uniformité d'épaisseur des parois |
| 5 | fracture de fusion + manque d'uniformité d'épaisseur des parois |
| 6 | manque d'uniformité d'épaisseur des parois |

Ces divers résultats font ressortir certaines particularités des polymères de l'invention.

SECRET

Les polymères de l'invention obtenus de la façon la plus simple et la plus économique à l'aide du système catalytique mixte trouvent d'avantageuses applications dans les cas suivants :

(a) Appareil de moulage par soufflage à grande vitesse dans lequel un bref temps de séjour à l'état fondu et une bonne plastification des particules deviennent importants.

(b) Appareil de moulage par soufflage avec injection dans lequel le temps de séjour à l'état fondu doit être minimal.

(c) Appareil d'extrusion de profilés pour lequel le temps de séjour à l'état fondu doit être minimal.

(d) Toute fabrication au cours de laquelle la plastification des particules est difficile en raison de la structure moléculaire inhabituelle des constituants du mélange des polymères. L'invention assure une meilleure plastification des particules pour une homogénéisation équivalente à l'état fondu ou une plastification équivalente des particules pour une moindre homogénéisation à l'état fondu.

(e) Amélioration de la résistance à la fissuration par les contraintes ambiantes pour une densité équivalente du copolymère pour tout domaine d'application où la résistance à la fissuration par les contraintes ambiantes est critique par rapport à la densité.

Comme indiqué déjà, le système catalytique mixte de l'invention comprend deux constituants essentiels :

(a) au moins un premier constituant catalytique qui donne, lorsqu'il est utilisé seul, un polymère ou copolymère d'oléfine d'un poids moléculaire relativement faible, et

(b) au moins un second constituant catalytique qui donne, lorsqu'il est utilisé seul, un polymère ou copolymère d'oléfine d'un poids moléculaire relativement plus élevé que celui du polymère que donne le premier constituant.

7

SECRET

Chacun des constituants catalytiques (A) et (B) peut lui-même être formé par deux ou plusieurs catalyseurs différents. Par exemple, il est possible d'utiliser deux catalyseurs pour le type (A) avec un catalyseur pour le type (B) ou réciproquement afin de modifier ou d'améliorer les propriétés du polymère résultant. Par exemple, à l'amélioration des propriétés du polymère qu'assure le mélange des constituants catalytiques essentiels, on pourrait vouloir ajouter une amélioration de la résistance à la traction. Un catalyseur procurant cet avantage pourrait être ajouté au mélange. Un tel catalyseur devrait cependant satisfaire au critère essentiel du constituant (A) ou du constituant (B), c'est-à-dire donner un polymère de poids moléculaire élevé ou faible, bien qu'en fonction des quantités et de l'activité un tel catalyseur "tertiaire" pourrait avoir des propriétés intermédiaires entre celles des constituants (A) et (B), à la condition que les propriétés essentielles du système catalytique mixte ne soient pas modifiées.

Il est évident aussi qu'il est possible de produire dans le cadre de l'invention par le procédé fondamental indiqué des terpolymères à partir de trois monomères.

Il convient de noter que l'une des particularités fondamentales de l'invention est la formation d'un mélange in situ des monomères polymérisés sous l'influence d'au moins deux constituants catalytiques différents. La Demanderesse n'a cependant pas élucidé si, par exemple, des polymères de deux types différents sont mélangés in situ ou si les particules quittant le réacteur contiennent des molécules de polymère produites par plus d'une espèce catalytique du système catalytique mixte.

Le poids moléculaire relativement faible ou relativement élevé qualifie aux fins de l'invention les constituants du système catalytique mixte d'après les résultats obtenus lorsque ces constituants sont utilisés isolément dans des

SECRET

conditions identiques. Cette expression fait ressortir la différence entre les constituants des deux variétés, mais n'exprime pas une particularité de l'invention qui a pour objet une polymérisation simultanée à l'aide d'un mélange d'au moins deux constituants catalytiques différents. Les expressions "relativement faible" et "relativement élevé" qualifiant les poids moléculaires des polymères formés au moyen du ou des constituants (A) et du ou des constituants (B) pris isolément dans des conditions de réaction identiques, indiquent que ces poids moléculaires ne peuvent être égaux. En d'autres termes, plus les poids moléculaires attribuables aux constituants utilisés séparément se rapprochent, plus ceux-ci se rapprochent eux-mêmes d'un système à constituant catalytique unique, bien qu'aussi longtemps que subsiste une différence, il se forme un polymère impossible à obtenir à l'aide d'un système à constituant unique.

Pour la plupart des applications industrielles, le poids moléculaire du polymère formé à l'aide du constituant menant à un poids moléculaire élevé est au moins 5 fois supérieur au poids moléculaire du polymère obtenu au moyen du constituant menant à un poids moléculaire faible (ce rapport étant appelé ci-après "élevé:faible"). Pour la plupart des applications industrielles, un tel rapport élevé:faible de 5 à 500 correspond à la majorité des polymères les plus utiles. Les valeurs préférées du rapport élevé:faible sont de 10 à 100 et une valeur excellente est d'environ 50. Il convient de rappeler que ces valeurs numériques sont celles obtenues lorsque les constituants du système catalytique mixte sont utilisés isolément dans des conditions identiques et sont uniquement destinées à donner une base de comparaison entre les constituants du système catalytique. Une moyenne arithmétique des deux valeurs ne définit pas nécessairement le polymère obtenu à l'aide du système cataly-

73370

tique mixte de l'invention.

Tant que les poids moléculaires des polymères obtenus à l'aide des constituants pris isolément sont différents, l'invention reste avantageuse, mais de moins en moins à mesure que le poids moléculaire élevé et le poids moléculaire faible convergent. La différence entre les poids moléculaires que donneraient les constituants utilisés isolément est le facteur important plutôt que la valeur absolue du poids moléculaire. Toutefois, on obtient certains des polymères les plus importants suivant l'invention lorsque le poids moléculaire moyen du mélange des polymères formés in situ mène à une valeur de l'indice de fluidité à l'état fondu de 0,1 à 25 (l'indice de fluidité à l'état fondu, inversement proportionnel au poids moléculaire, permet fort aisément de l'apprécier). L'invention trouve ses applications industrielles les plus importantes dans la production de polymères d'un indice de fluidité à l'état fondu de 0,1 à 1,0 destinés au moulage par soufflage. Il convient de noter qu'il est possible d'agir sur la valeur moyenne de l'indice de fluidité à l'état fondu en modifiant les conditions de réaction et en maintenant constant le rapport des constituants dans le système catalytique mixte, comme déjà indiqué. A cette fin, on modifie le plus généralement la température de polymérisation et la quantité d'agent de transfert de chaîne, en l'occurrence l'hydrogène.

Il est évident pour le spécialiste qu'il est possible de modifier à volonté les propriétés du mélange des polymères formés in situ en agissant sur le rapport du constituant donnant le polymère de haut poids moléculaire au constituant donnant le polymère de faible poids moléculaire. La valeur exacte du rapport est imposée par la nature du polymère recherché. Pour la plupart des polymères importants dans l'industrie, on utilise en général le constituant donnant le polymère de haut poids moléculaire et le constituant donnant le polymère de faible poids

moléculaire dans un rapport tel que le polymère résultant pouvant être attribué à chaque constituant (rapport pondéral) soit de 95:5 à 5:95. Cependant, dans le cas de certains catalyseurs très actifs ou de polymères fort différents, ces limites peuvent être franchies. Par exemple, dans le cas du constituant donnant le polymère de haut poids moléculaire et du constituant donnant le polymère de bas poids moléculaire des essais 1 et 2, le système catalytique mixte comprend au moins 40%, sur la base de son propre poids total de chaque constituant en vue des applications industrielles les plus importantes.

La température d'activation pour chaque constituant catalytique est importante et doit être choisie de manière à favoriser la différence entre les poids moléculaires des polymères que peuvent donner les constituants catalytiques. En règle générale, des catalyseurs de polymérisation actifs peuvent être préparés dans un certain intervalle de température. A mesure que la température traverse l'intervalle, le poids moléculaire moyen (indice de fluidité à l'état fondu) évolue en passant d'habitude par un minimum. Par conséquent, le constituant donnant le polymère de haut poids moléculaire doit, en règle générale, être activé à une température se traduisant par le poids moléculaire maximum compatible avec une productivité suffisamment élevée pour que les résidus du catalyseur ne doivent pas être extraits du polymère final. De même, le constituant donnant le polymère de faible poids moléculaire doit, en règle générale, être activé à une température se traduisant par le poids moléculaire minimal (indice de fluidité à l'état fondu maximal) compatible avec une productivité acceptable du catalyseur.

Dès lors, les constituants catalytiques préférés donnant respectivement les polymères de haut poids moléculaire et les polymères de bas poids moléculaire sont les suivants :

SECRET

Constituant catalytique donnant un polymère de bas poids moléculaire

Ce constituant, lorsqu'il est utilisé seul, doit donner un polymère dont le poids moléculaire est au maximum de 1/5 du poids moléculaire que donne, lorsqu'il est lui aussi utilisé seul, le constituant donnant le polymère de haut poids moléculaire; cette relation étant définie par le fait que l'indice de fluidité à l'état fondu du premier polymère est au moins 5 fois supérieur à celui du second polymère, du fait que cet indice est inversement proportionnel au poids moléculaire; un tel constituant comprend, par exemple, comme support un xérogel de silice dans lequel le volume des pores est apporté pour plus de 70% par des pores ayant un diamètre d'au moins environ 200 Å et comme agent catalytique des oxydes métalliques, par exemple de l'oxyde de chrome déposé sur le support.

Constituant catalytique donnant un polymère de haut poids moléculaire

Un tel constituant utilisé seul doit donner un polymère dont le poids moléculaire est au moins environ 5 fois supérieur à celui du polymère obtenu à l'aide du constituant donnant un polymère de bas poids moléculaire utilisé seul lui aussi, l'indice de fluidité à l'état fondu du premier polymère étant au maximum de 1/5 de celui du second polymère; un tel constituant comprend, par exemple, de l'oxyde de chrome sur un support, comme de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de thorium, de la zircone ou un de leurs mélanges, le support ayant de préférence un volume des pores et un diamètre des pores moins élevés que pour le support du constituant donnant le polymère de bas poids moléculaire, bien que la surface spécifique des deux supports puisse parfois être semblable.

Chacun de ces constituants peut comprendre jusqu'à 50% en poids de chrome (en CrO_3), sur la base du poids total du catalyseur et du support, mais, en dehors de l'intervalle préféré de 0,1 à 10%, les avantages pour la polymérisation sont

faibles.

En raison des facteurs ci-dessus, le système catalytique mixte spécialement préféré de l'invention comprend:

Constituant catalytique donnant un polymère de bas poids moléculaire

Un gel de silice dont la surface spécifique est de 200 à 500 m²/g et dont le volume des pores, qui est de 2,5 à 3,0 cm³/g, est formé pour plus de 70% par des pores d'un diamètre de 300 à 600 Å, portant du CrO₃ en quantité apportant 0,5 à 2,5% en poids de chrome.

Constituant catalytique donnant un polymère de haut poids moléculaire

Un catalyseur de CrO₃/gel de silice décrit dans l'un quelconque des brevets des Etats-Unis d'Amérique n°2.825.721, 3.130.188 et 3.165.504 ou un constituant au CrO₃/gel de silice tels que ceux utilisés dans les expériences 1 et 2 de l'exemple.

Pour des teneurs en CrO₃ égales et en vue des applications industrielles les plus importantes, le constituant donnant le polymère de bas poids moléculaire et celui donnant le polymère de haut poids moléculaire sont utilisés dans un rapport pondéral de 80:20 à 20:80, mais des valeurs plus élevées ou plus faibles de ce rapport sont également admissibles.

Dans le système catalytique mixte spécialement préféré, les agents catalytiques essentiels, c'est-à-dire au moins un agent catalytique donnant un polymère de haut poids moléculaire et au moins un agent catalytique donnant un polymère de bas poids moléculaire sont déposés sur des supports. Le système catalytique spécialement préféré décrit est utilisé de préférence pour la polymérisation en suspension de l'éthylène pour laquelle il assure le maximum d'avantages.

REVEN DICATION S.

1 - Système catalytique mixte, caractérisé en ce qu'il comprend un premier constituant catalytique comprenant de l'oxyde de chrome sur un support de gel de silice, ayant un volume des pores de 2,00 à 3,00 cm³/g, la majeure partie de ce volume des pores étant apportée par des pores d'un diamètre de 200 à 600 Å et une surface spécifique de 200 à 500 m²/g et un second constituant catalytique contenant de l'oxyde de chrome sur un support de gel de silice ayant un volume des pores inférieur à celui du support du premier constituant catalytique, la majeure partie du volume des pores du second support étant apportée par des pores d'un diamètre plus petit que le diamètre des pores du support du premier constituant catalytique.

2 - Système catalytique mixte suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le volume des pores du support du premier constituant catalytique est apporté pour 70% par des pores d'un diamètre de 200 à 600 Å.

3 - Système catalytique mixte, suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le diamètre des pores est de 300 à 600 Å.

4 - Système catalytique mixte suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le volume des pores du support du premier constituant catalytique est de 2,5 à 3,0 cm³/g.

5 - Système catalytique mixte suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les constituants catalytiques sont présents dans le système dans un rapport pondéral de 80:20 à 20:80.

6 - Système catalytique mixte suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la quantité d'oxyde de chrome des constituants catalytiques est à peu près la même.

7 - Système catalytique mixte suivant l'une quelconque

des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'oxyde de chrome est présent en quantité apportant 0,5 à 2,5% en poids de chrome.

8 - Système catalytique mixte suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'en majorité, les pores du support du second constituant catalytique ont un diamètre inférieur à 200 Å.

9 - Système catalytique mixte suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le support du second constituant catalytique a un volume moyen des pores de 1,1 à 1,3 cm³/g, une surface spécifique de 290 à 330 m²/g et un diamètre moyen des pores d'environ 160 Å.

10 - Procédé de polymérisation en suspension de l'éthylène en présence d'un catalyseur et d'un diluant hydrocarboné inerte dans le mélange de réaction, caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur un système catalytique mixte suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11 - Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'on exécute la polymérisation à une température de 38 à 260°C sous une pression de 3,5 à 350 kg/cm² et avec un temps de séjour du polymère de 2 à 5 heures.

Bruxelles, le 9 octobre 1972.

P.Pon.de: NATIONAL PETRO-CHEMICALS CORPORATION.

OFFICE KIRKPATRICK-C.T. PLUCKER.

